

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017158

International filing date: 18 November 2004 (18.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-079591
Filing date: 19 March 2004 (19.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

22.11.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 1 9 日
Date of Application:

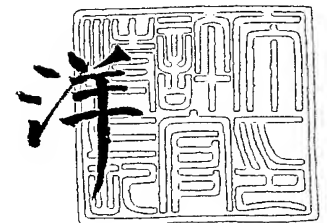
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 7 9 5 9 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 7 9 5 9 1]

出 願 人 日 本 エ ク ス ラ ン 工 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 4 - 3 1 2 0 4 0 3

【書類名】 特許願
【整理番号】 PEX09598
【提出日】 平成16年 3月19日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08L101/08
B01D 53/28

【発明者】
【住所又は居所】 岡山県邑久郡長船町土師 1 2 2 - 2
【氏名】 西田 良祐

【特許出願人】
【識別番号】 000004053
【氏名又は名称】 日本エクスラン工業株式会社
【代表者】 柴本 豊造

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 016609
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

極性基として塩型カルボキシル基を $1.0 \sim 10.0 \text{ meq/g}$ 含有する架橋重合体であって、平均 1 次粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ 以下、 20°C 、 $65\% \text{ RH}$ および $90\% \text{ RH}$ における飽和吸湿率がそれぞれ 20 重量%以上および 40 重量%以上であることを特徴とする吸放湿性超微粒子。

【請求項 2】

極性基としてさらにスルホン酸基を $0.1 \sim 2.0 \text{ meq/g}$ 併せ含有することを特徴とする請求項 1 記載の吸放湿性超微粒子。

【請求項 3】

カルボキシル基又は前記両極性基の塩型が、カリウム型であることを特徴とする、請求項 1 または請求項 2 に記載の吸放湿性超微粒子。

【請求項 4】

請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の吸放湿性超微粒子を基材に定着せしめてなることを特徴とする吸放湿性シート。

【請求項 5】

基材上の定着部分に占める吸放湿性超微粒子の割合が 80 重量%を超えるものであることを特徴とする請求項 4 に記載の吸放湿性シート。

【請求項 6】

定着が架橋性化合物の反応によりなされたことを特徴とする請求項 4 または請求項 5 のいずれかに記載の吸放湿性シート。

【請求項 7】

定着が重合性化合物の重合によりなされたことを特徴とする請求項 4 または請求項 5 のいずれかに記載の吸放湿性シート。

【請求項 8】

請求項 4 から請求項 7 のいずれかに記載の吸放湿性シートを積層してなることを特徴とする吸放湿性素子。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の吸放湿性素子を一要素としてなることを特徴とする加除湿装置。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 吸放湿性超微粒子及び該超微粒子を用いた製品

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、吸湿性および放湿性能が高く、特に吸湿速度に優れる吸放湿性超微粒子および該超微粒子を用いた製品に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

従来より空気中の湿気を除去する手段として、吸湿量が多く、また吸湿速度も速い塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、五酸化リン等の吸湿剤が用いられてきた。しかしこれらの吸湿剤は、潮解性があるため、吸湿後液状化して他を汚染し、金属などを腐食する、形態安定性が悪く成形体とすることが難しい、吸湿性が強すぎ放湿性に劣り、繰り返し使用できないといった欠点があった。

【0 0 0 3】

また、シリカゲル、ゼオライト、硫酸ナトリウム、活性アルミナ、活性炭等の吸湿剤は、吸湿性に併せ、放湿性を有することにより繰り返し使用ができ、上記問題点の一部は解決されている。しかし、吸湿量が少ないこと、また再生に高温を要する、吸放湿の繰り返しにより破碎、粉末化が起きる、比重が大きく樹脂との混合が難しいといった欠点があった。

【0 0 0 4】

これら無機系に対し、有機系の吸湿剤としては、ポリアクリル酸塩系に代表される吸水性樹脂が利用されている場合もある。しかし、吸水性樹脂の場合、液状の水の吸水能力は非常に優れているが、気体状である湿気の吸湿性能は低く、上記無機系吸湿剤より劣っている。具体的な問題点としては、水の保持性が高く放湿が起こり難いこと、ほぼ飽和に近い相対湿度においては吸湿能力が高いものの、それより低い相対湿度での吸湿能力が極めて低いこと、吸湿に伴い粘着性を帯びることおよび吸湿または吸水による大きな体積変化が起こること、そして今回問題としている吸湿速度がきわめて遅いことなどである。これらは、「吸水」と「吸湿」という現象が、対象物は同じ「水」であっても、全く異なった挙動を示す現象であり、従来の吸水性樹脂は吸水の目的のために化学構造が設計されているため、吸湿性能が十分に発現されなかったものと考えられる。この「吸水」と「吸湿」の違いについては後述する。

【0 0 0 5】

以上のような問題に対し、「吸湿」という現象に的を絞った技術が近年提案されている。特許文献 1 においては、有機系高分子よりなる高吸放湿性繊維が、また特許文献 2 には同じく有機系吸放湿性超微粒子が提案されており、高い飽和吸湿性能という課題にたいしては 1 つの解答を与えている。しかし、短時間における吸湿性能は改善されておらず、依然として吸湿速度の遅いことが問題点として指摘されている。

【0 0 0 6】

この吸湿速度に対しては、例えば特許文献 3 の発明においては、ポリアクリル酸塩と潮解性無機塩を組み合わせた方法が提案されている。該方法によると、低湿度下での吸湿性能が改善され、液ダレのない高い吸湿能力のものを得ることができると述べてある。しかし、吸湿速度に関しては、吸湿に要する時間としては時間オーダー（実施例では、10 時間にわたって顕著な吸湿量の増加がある）を要しており、分あるいは秒オーダーでの吸湿速度が要求される用途、例えばローター式除湿機などには満足できるものではない。

【0 0 0 7】

一般に吸放湿の速度を向上させるには、比表面積を増やすことが有効であり、この目的のため、多孔質化をはかる、あるいは粒子径を小さくする方法などが一般に用いられている。しかし、これまでの吸放湿性を有する材料は粒子径を小さくする場合、機械的な粉碎法によるものが殆どであった。しかし、極微粉にするための粉碎能力あるいは捕捉効率より、工業化できるものは平均 1 次粒子径として $1\ \mu\text{m}$ レベルのものが限界であった。また、特許文献 4 および特許文献 5 に、一次粒子径としてはそれぞれ $0.4\ \mu\text{m}$ および $0.3\ \mu\text{m}$

mの例示があるが、これらはそのままの1次粒子として取り出されず、これらが融着・凝集した粒子としてしか取り出せないため、結果としてそれぞれの表面積が有効に機能していない。また、凝集体として粒子径が数10 μ mのものしか得られていないため薄い膜等を得ることができないといった問題もある。

【0008】

また、一般的に粒子径が小さいほど、毛細管圧に基づく粒子間の凝集力が大きくなり、粒子間での融着が起き、その結果粒子表面が封鎖され、凝集体としての表面積は小さくなってしまう。例えばサブミクロンメートル以下の一次粒子径を有するエマルジョンを塗布乾燥した場合、粒子径が微小なことより、非常に緻密な塗膜となる。この塗膜の比表面積を測定しても、1m²/gにも及ばないのが一般的で、サブミクロンメートル以下の粒子径に基づく表面積（計算上は50m²/g以上の値となる）の利点は融着のため封鎖されて発現されず、吸湿速度向上には寄与しないといった問題がある。

【0009】

また、特許文献6にはカリウム塩型カルボキシル基を有する、吸放湿性速度の優れた吸放湿性重合体が記載されており、ある程度の吸放湿性速度の改善は認められるものの、粒子径としては小さなものでも数 μ m程度のものしか得られておらず、実用で要望される高いレベルのものに対しては十分な能力を有するものではなかった。また、特許文献7においても、吸放湿性微粒子を塗料に添加した材料が例示されているが、主要構成材は塗料であり、吸放湿性微粒子は添加剤として使用されているものである。このため、吸放湿性微粒子は塗料に覆われてしまうため、湿気あるいは再生のための空気との直接の接触が阻害され、高い吸放湿性を発現させることが困難であった。

【特許文献1】特開平5-132858号公報

【特許文献2】特開平8-225610号公報

【特許文献3】特開平5-105704号公報

【特許文献4】特開2000-17101号公報

【特許文献5】特開平10-237126号公報

【特許文献6】特開2001-11320号公報

【特許文献7】特開2003-231863号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、高い吸湿性、放湿性を有し、かつその吸湿、放湿性能を短時間で発現することのできる、即ち吸放湿速度に優れる吸放湿性超微粒子および該超微粒子を用いてなる製品を提供することである。本発明者は、吸放湿材料の吸放湿性能、特に吸放湿速度に焦点を絞り鋭意研究を続けてきた。その結果、吸放湿材料の粒子径が吸放湿速度に大きく影響するという事実に着目し、粒子径を特定以下の大きさとし、かつ表面機能の発現を妨げる凝集力による融着を防ぐ架橋を導入することにより、これまでにない優れた吸湿、放湿速度を有する有機系重合体となることを見出し、本発明を完成するに至った。

【課題を解決するための手段】

【0011】

即ち本発明の上記目的は、極性基として塩型カルボキシル基を1.0~10.0meq/g含有する架橋重合体であって、平均1次粒子径が0.2 μ m以下、20℃、65%RHおよび90%RHにおける飽和吸湿率がそれぞれ20重量%以上および40重量%以上であることを特徴とする吸放湿性超微粒子により達成される。

【0012】

また、かかる吸放湿性超微粒子は、該粒子を基材に定着せしめた吸放湿性シート、該シートを積層してなる吸放湿性素子、および該素子を一要素としてなる加除湿装置として、吸放湿の速度を要求される分野に供される。以下本発明を詳細に説明する。

【発明の効果】

【0013】

本発明の吸放湿性超微粒子及び該超微粒子を用いた製品を使用することにより、吸湿・放湿を繰返すことにより除湿を行なう装置、機器、システムでは、本材料の速い吸湿速度が寄与し、除湿性能を向上させることができ、効率を上げる、或は設備の小型化が可能になるといった効果が得られる。また、性能が向上する結果、これまで放湿、再生に多くのエネルギーを要していたものが、少しのエネルギーで従来と同じ能力を得ることができるようになり、結果として省エネルギーの効果も得ることが可能となった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

まず本発明における吸放湿性超微粒子は、塩型カルボキシル基を $1.0 \sim 10.0 \text{ meq/g}$ 含有し、かつ架橋重合体、即ち該重合体が架橋構造を有するものであることが必要である。本発明では適正な架橋構造の存在により、超微粒子による広表面積性の利点が生かされる。なお架橋構造の存在は、水への溶解性で確認できる。塩型カルボキシル基は、吸湿性を発現させるための親水性の高い極性基であり、高い吸湿性能を得ようとする場合、できるだけ多くの該基を含有することが好ましい。しかし、吸湿量と同時に吸湿速度の速いものとするためには、架橋構造との割合において適当なバランスをとることが必要で、具体的には塩型カルボキシル基量があまり多すぎる場合、即ち 10.0 meq/g を超える場合、導入できる架橋構造の割合が少なくなりすぎ、吸水性樹脂の性格が強くなり、既述の通り粘着性がでる、或いは吸湿速度の低下が起こるなどといった問題が生じてくるため、本発明の目的を達成することはできない。以上のような観点から膨潤および成膜化を防ぐためのより好ましい結果を与える塩型カルボキシル基量は、 9.0 meq/g 以下である。

【0015】

一方、塩型カルボキシル基量が少ない場合、吸湿性能は低下してゆき、特に 1.0 meq/g より低い場合では、得られる吸湿性は前述の無機系吸湿剤にも劣るため実用上の価値を失う。塩型カルボキシル基量が 3.0 meq/g 以上の場合、現存する他の吸湿性の素材に比べてその吸湿性能の優位性が顕著となり、より好ましい結果を与える場合が多い。

【0016】

ここで塩型カルボキシル基の塩の型としては、カルボキシル基と塩構造を形成するものであれば特に限定はなく、例えばLi、Na、K、Rb、Cs等のアルカリ金属、Be、Mg、Ca、Sr、Ba等のアルカリ土類金属、Cu、Zn、Al、Mn、Ag、Fe、Co、Ni等のその他の金属、 NH_4^+ 、アミン化合物等の有機の陽イオン等を挙げることも出来る。なかでも、吸放湿速度の向上に特に効果のあるKであればより好ましい。また、上記の塩を2種以上同時に用いることもできる。

【0017】

塩型カルボキシル基の導入の方法としては、特に限定は無く、例えば、塩型カルボキシル基を有する単量体を単独重合又は共重合可能な他の単量体と共重合することによって重合体を得る方法（第1法）、カルボキシル基を有する重合体を得た後に塩型に変える方法（第2法）、カルボキシル基に誘導することが可能である官能基を有した単量体を重合し、得られた重合体の該官能基を化学変性によりカルボキシル基に変換しさらに塩型に変える方法（第3法）、あるいはグラフト重合により前記3法を実施する方法等が挙げられる。

【0018】

上記第1法の塩型カルボキシル基を有する単量体を重合する方法としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ビニルプロピオン酸等のカルボキシル基を含有する単量体の対応する塩型単量体を単独で、又はこれら単量体の2種以上を、あるいは同一種であるがカルボン酸型と対応する塩型との混合物を重合する、さらにはこれら単量体と共重合可能な他の単量体との共重合による方法が挙げられる。

【0019】

また、第2法に言うカルボキシル基を有する重合体を得た後に塩型に変える方法とは、例えば、先に述べたようなカルボキシル基を含有する酸型単量体の単独重合体、あるいは2種以上からなる共重合体、または、共重合可能な他の単量体との共重合体を重合により得

た後、塩型に変える方法である。カルボキシル基を塩型に変換する方法としては特に限定はなく、得られた前記酸型重合体に Li、Na、K、Rb、Cs 等のアルカリ金属イオン、Be、Mg、Ca、Sr、Ba 等のアルカリ土類金属イオン、Cu、Zn、Al、Mn、Ag、Fe、Co、Ni 等の他の金属イオン、 NH_4^+ 、アミン化合物等の有機の陽イオンを含む溶液を作用させてイオン交換を行う等の方法により変換することができる。

【0020】

第3法の化学変性法によりカルボキシル基を導入する方法としては、例えば化学変性処理によりカルボキシル基に変性可能な官能基を有する単量体の単独重合体、あるいは2種以上からなる共重合体、または、共重合可能な他の単量体との共重合体を重合し、得られた重合体を加水分解によってカルボキシル基に変性する方法があり、得られた状態が塩型でない場合は、変性されたカルボキシル基に上記の塩型にする方法が適用される。このような方法をとることのできる単量体としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基を有する単量体；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ビニルプロピオン酸等のカルボン酸基を有する単量体の無水物、エステル誘導体、アミド誘導体、架橋性を有するエステル誘導体等を上げることができる。

【0021】

無水物としては、無水マレイン酸、無水アクリル酸、無水メタクリル酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、N-フェニルマレイミド、N-シクロマレイミド等をあげることができる。

【0022】

エステル誘導体としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ラウリル、ペンタデシル、セチル、ステアリル、ベヘニル、2-エチルヘキシル、イソデシル、イソアミル等のアルキルエステル誘導体；メトキシエチレングリコール、エトキシエチレングリコール、メトキシポリエチレングリコール、エトキシポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、メトキシプロピレングリコール、プロピレングリコール、メトキシポリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、メトキシポリテトラエチレングリコール、ポリテトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール-ポリテトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール-ポリテトラエチレングリコール、ブトキシエチル等のアルキルエーテルエステル誘導体；シクロヘキシル、テトラヒドロフルフリル、ベンジル、フェノキシエチル、フェノキシポリエチレングリコール、イソボニル、ネオペンチルグリコールベンゾエート等の環状化合物エステル誘導体；ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、ヒドロキシブチル、ヒドロキシフェノキシプロピル、ヒドロキシプロピルフタロイルエチル、クロロ-ヒドロキシプロピル等のヒドロキシアルキルエステル誘導体；ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノエチル、トリメチルアミノエチル等のアミノアルキルエステル誘導体；(メタ)アクリロイロキシエチルコハク酸、(メタ)アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のカルボン酸アルキルエステル誘導体；(メタ)アクリロイロキシエチルアシッドホスフェート、(メタ)アクリロイロキシエチルアシッドホスフェート等のリン酸基またはリン酸エステル基を含むアルキルエステル誘導体；

【0023】

エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、グリセリンジメタクリレート、2-ヒドロキシー-3-アクリロイロキシプロピル(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物ジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)

) アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ (メタ) アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート等の架橋性アルキルエステル類; トリフルオロエチル、テトラフルオロプロピル、ヘキサフルオロブチル、パーフルオロオクチルエチル等のフッ化アルキルエステル誘導体をあげることができる。

【0024】

アミド誘導体としては、(メタ) アクリルアミド、ジメチル (メタ) アクリルアミド、モノエチル (メタ) アクリルアミド、*n*-ブチル (メタ) アクリルアミド、*t*-ブチル (メタ) アクリルアミド等のアミド化合物等が例示できる。化学変性によりカルボキシル基を導入する他の方法として、アルケン、ハロゲン化アルキル、アルコール、アルデヒド等の酸化等も挙げることができる。

【0025】

上記第3法における重合体の加水分解反応により塩型カルボキシル基を導入する方法についても特に限定はなく、既知の加水分解条件を利用することができる。例えば、上記単量体を重合し架橋された重合体にアルカリ金属水酸化物例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムやアンモニア等の塩基性水溶液を用い塩型カルボキシル基を導入する方法、或いは硝酸、硫酸、塩酸等の鉱酸または、蟻酸、酢酸等の有機酸と反応させ、カルボン酸基とした後、アルカリ金属塩類と混合することにより、イオン交換により塩型カルボキシル基を導入する方法が挙げられる。なかでも吸湿速度に優れるカリウム塩型カルボキシル基が簡単に得られる、水酸化カリウムによる加水分解法が好ましい。なお、 $1.0 \sim 10.0 \text{ meq/g}$ となる条件については、反応の温度、濃度、時間等の反応因子と導入される塩型カルボキシル基量の関係を実験で明らかにすることにより、決定することができる。

【0026】

なお、上記重合法において述べた上記の単量体と共重合可能な他の単量体としては特に限定はなく、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル化合物; 塩化ビニリデン、臭化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のビニリデン系単量体; メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトン等の不飽和ケトン類; 蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、モノクロロ酢酸ビニル、ジクロロ酢酸ビニル、トリクロロ酢酸ビニル、モノフルオロ酢酸ビニル、ジフルオロ酢酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル等のビニルエステル類; メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類; アクリルアミドおよびそのアルキル置換体; ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スルホプロピルメタクリレート、ビニルステアリン酸、ビニルスルフィン酸等のビニル基含有酸化合物、またはその塩、その無水物、その誘導体等; スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン等のスチレンおよびそのアルキルまたはハロゲン置換体; アリルアルコールおよびそのエステルまたはエーテル類; *N*-ビニルフタリイミド、*N*-ビニルサクシノイミド等のビニルイミド類; ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ジメチルアミノエチルメタクリレート、*N*-ビニルピロリドン、*N*-ビニルカルバゾール、ビニルピリジン類等の塩基性ビニル化合物; アクロレイン、メタクリロレイン等の不飽和アルデヒド類; グリシジルメタクリレート、*N*-メチロールアクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ジビニルベンゼン等の架橋性ビニル化合物をあげることができる。

【0027】

本発明において、高い吸湿速度を発現させるため、および吸湿時の形状安定性を維持するため、吸放湿性超微粒子が架橋構造を有する架橋重合体であることが必須である。この架橋構造は、本発明の目的とする吸放湿性能および該性能を生かした製品の性能に影響を及ぼさない限りにおいては特に限定はなく、共有結合による架橋、イオン架橋、ポリマー分子間相互作用または結晶構造による架橋等いずれの構造のものでもよい。また、架橋を導入する方法においても特に限定はなく、使用する既述単量体の重合段階において、架橋性

単量体を共重合させることによる架橋導入方法、あるいは既述単量体をまず重合し、その後、化学的反應による、あるいは物理的なエネルギーによる架橋構造の導入といった後架橋法等を挙げることができる。中でも特に、単量体の重合段階で架橋性単量体を用いる方法、あるいは重合体を得たあとの化学的な後架橋による方法では、共有結合による強固な架橋を導入することが可能であり、吸湿、放湿に伴う物理的、化学的変性を受け難いという点で好ましい。

【0028】

単量体の重合段階で架橋性単量体を用いる方法では、既述の架橋性ビニル化合物を用い、カルボキシル基を有する、あるいはカルボキシル基に変性できる単量体と共重合することにより共有結合に基づく架橋構造を有する架橋重合体を得ることができる。しかし、この場合、単量体であるアクリル酸などが示す酸性条件、あるいは重合体でのカルボキシル基への変性を行う際の化学的な影響（例えば加水分解など）を受けない、あるいは受けにくい架橋性単量体である必要がある。

【0029】

単量体の重合段階で架橋性単量体を用いる方法に使用できる架橋性単量体としては、グリシジルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ジビニルベンゼン、ヒドロキシエチルメタクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、メチレンビスアクリルアミド等の架橋性ビニル化合物を挙げることができ、なかでもトリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ジビニルベンゼン、メチレンビスアクリルアミドによる架橋構造は、それらを含有してなる架橋重合体に施すカルボキシル基を導入するための加水分解等の際にも化学的に安定であるので望ましい。

【0030】

また、後架橋による方法としても特に限定はなく、例えば、ニトリル基を有するビニルモノマーの含有量が50重量%以上よりなるニトリル系重合体の含有するニトリル基と、ヒドラジン系化合物またはホルムアルデヒドを反応させる後架橋法を挙げることができる。なかでもヒドラジン系化合物による方法は、酸、アルカリに対しても安定で、しかも形成される架橋構造自体が親水性であるので吸湿性の向上に寄与でき、また、重合体に付与した多孔質等の形態を保持することができる強固な架橋を導入できるといった点で極めて優れている。なお、該反応により得られる架橋構造に関しては、その詳細は同定されていないが、トリアゾール環あるいはテトラゾール環構造に基づくものと推定されている。

【0031】

ここでいうニトリル基を有するビニルモノマーとしては、ニトリル基を有する限りにおいては特に限定はなく、具体的には、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -フルオロアクリロニトリル、シアン化ビニリデン等が挙げられる。なかでも、コスト的に有利であり、また、単位重量あたりのニトリル基量が多いアクリロニトリルが最も好ましい。

【0032】

ヒドラジン系化合物との反応により架橋を導入する方法としては、目的とする架橋構造が得られる限りにおいては特に制限はなく、反応時のアクリロニトリル系重合体とヒドラジン系化合物の濃度、使用する溶媒、反応時間、反応温度など必要に応じて適宜選定することができる。このうち反応温度については、あまり低温である場合は反応速度が遅くなり反応時間が長くなりすぎることで、また、あまり高温である場合は原料アクリロニトリル系重合体の可塑化が起り、重合体に付与されていた形態が破壊されるという問題が生じる場合がある。従って、好ましい反応温度としては、50～150℃、さらに好ましくは80℃～120℃である。また、ヒドラジン系化合物と反応させるアクリロニトリル系重合体の部分についても特に限定はなく、その用途、該重合体の形態に応じて適宜選択することができる。具体的には、該重合体の表面のみに反応させる、または、全体にわたり芯部まで反応させる、特定の部分を限定して反応させる等適宜選択できる。なお、ここに使用す

るヒドラジン系化合物としては、水加ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジン、硝酸ヒドラジン、臭素酸ヒドラジン、ヒドラジンカーボネイト等のヒドラジンの塩類、およびエチレンジアミン、硫酸グアニジン、塩酸グアニジン、硝酸グアニジン、リン酸グアニジン、メラミン等のヒドラジン誘導体である。

【0033】

本発明において、吸放湿速度を高めるための要件として、吸放湿性超微粒子の平均1次粒子径は $0.2\mu\text{m}$ 以下である必要がある。ここで言う平均1次粒子径とは、吸放湿性超微粒子が、会合または凝集が起こっていない状態（1次粒子）での粒子径の平均したものを言う。該微粒子が溶媒中に微分散、あるいはエマルジョン状態で存在する場合は、水中に完全に分散させその平均粒子径として測定した値を用いる。

【0034】

この粒子径が、 $0.2\mu\text{m}$ より大きい場合次の2つの点で好ましくない。(1)比表面積が小さくなり、最も吸湿速度の向上に寄与する表面吸着量が低下する。(2)半径が大きくなるため、粒子の中心部までの水分子の移動時間が長くなる。このため極短時間では、水分子が粒子の中心部まで移動することができず、中心部は吸湿速度には寄与せず、本来持っている吸湿能力が発現できない。

【0035】

飽和吸湿率と、短時間での吸湿量即ち吸湿速度との間には完全な正比例の関係は成り立たないが、本発明超微粒子の目的である優れた吸放湿速度、吸放湿性能を達成するためには、少なくとも飽和吸湿率が 20°C 、 $65\%\text{RH}$ （相対湿度）および $90\%\text{RH}$ での飽和吸湿率がそれぞれ20重量%および40重量%以上である必要がある。この飽和吸湿率の値がそれぞれの相対湿度で20重量%および40重量%に満たない場合、基本的性能として吸湿性能が低いものとなり、またその結果放湿性能も劣ったものとなり、本目的を達成することができない。なおここで言う飽和吸湿率とは、一定温湿度下における飽和状態での吸湿率のことである。

【0036】

本発明の吸放湿性超微粒子において、上記塩型カルボキシル基以外の極性基を併せ含有することについては何ら限定はない。塩型ではないカルボン酸基はもちろんのこと例えば、スルホン酸基、塩型スルホン酸基、アミノ基、リン酸基、塩型リン酸基、水酸基、ニトロ基、アルデヒド基、アミド基、ニトリル基、メルカプト基等の極性基を併せ含有することができる。なかでも、スルホン酸基および／または塩型スルホン酸基（以下スルホン酸（塩）基と記す）は、水系で吸放湿性の超微粒子を安定的に得る、あるいは存在させることに寄与し、吸湿性にも好適な高い親水性基であるので特に好ましい。なお、本発明に記載するスルホン酸（塩）基とは、一置換硫酸エステルおよびその塩（ $-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ （または $\text{M}:\text{塩}$ ））を含む。

【0037】

ここで、塩型カルボキシル基とともに併せ含有するスルホン酸（塩）基の量としては特に限定はないが、 $0.1\sim 2.0\text{meq/g}$ であることが好ましい。該基の量が 0.1meq/g より少ない場合は、水系において微粒子の有する電荷によるイオン反発が小さくなるため、超微粒子を得られないことがあり、また超微粒子を安定に存在させることが困難となる場合がある。一方、スルホン酸（塩）基の量が 2.0meq/g を超える場合、ポリマーとしての親水性の度合いが大きくなりすぎ、吸水性樹脂と同様な状態となり既述のような問題が発生することがある。また、スルホン酸（塩）基は塩型カルボキシル基に比べ、単位重量あたりの吸湿量が小さいため、塩型カルボキシル基が減りスルホン酸（塩）基が増えることにより吸湿能力そのものの低下を招くといった問題がある。

【0038】

またこのスルホン酸基の塩の型としてもスルホン酸基と塩構造を形成するものであれば特に限定はなく、例えば Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 等のアルカリ金属、 Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 等のアルカリ土類金属、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Mn 、 Ag 、 Fe 、 Co 、 Ni 等のその他の金属、 NH_4^+ 、アミン化合物等の有機の陽イオン等を挙げることが出来る。

なかでも、吸放湿速度の向上に特に効果のあるカリウム塩型カルボキシル基との共存が可能である、カリウム型であればより好ましい。また、上記の塩を1種以上同時に用いることもできる。

【0039】

このスルホン酸(塩)基の導入方法としては、特に限定はなく、スルホン酸(塩)基を有する単量体を共重合する方法、開始剤あるいは連鎖移動剤よりポリマー末端にスルホン酸(塩)基を導入する方法、スルホン酸(塩)基を有する反応性乳化剤を用い、重合を行なうことにより重合体中にスルホン酸(塩)基を導入する方法などをあげることができる。

【0040】

スルホン酸(塩)基を有する単量体を共重合する方法に用いることのできる単量体としては、例えばビニルスルホン酸(塩)、(メタ)アリルスルホン酸(塩)、スチレンスルホン酸(塩)、4-スルホブチル(メタ)アクリレートおよびその塩、メタリルオキシベンゼンスルホン酸(塩)、アリルオキシベンゼンスルホン酸(塩)、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(塩)、2-スルホエチル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0041】

また、スルホン酸(塩)ラジカルを発生することのできる開始剤を用いて、開始剤末端として導入される方法等を挙げることができる。該開始剤としては、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩の熱分解型のもの；またレドックス系の開始剤としては、酸化剤としての過硫酸塩、過塩素酸塩、銀塩、銅塩、鉄(III)塩等と、還元剤としての亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、次亜硫酸塩、ピロ亜硫酸塩、トリエタノールアミン、鉄(II)塩等との組み合わせのうちスルホン酸(塩)ラジカルを発生することのできるいずれかの任意の組み合わせの開始剤を挙げることができる。また、連鎖移動剤としては、チオグリコールスルホン酸(塩)を例示することができる。

【0042】

また、スルホン酸(塩)基を有する反応性乳化剤を用いる方法において、使用できる反応性乳化剤に特に限定はなく、例えば4-ノニル-2-(1-プロペニル)フェノキシポリエトキシエチルスルホン酸およびその塩、スルホ(塩)コハク酸アルキル-アルケニル-エステル、スルホ(塩)コハク酸アルキル-アリロキシ(ヒドロキシ)プロピルエステル、アルキル-スルホ(塩)フェノキシ(ヒドロキシ)プロピル(メタ)アクリル酸エステル等をあげることができる。

【0043】

本発明の吸放湿性を有する超微粒子を得る方法としては特に限定はなく、上記の特性を有する超微粒子を得ることができる方法であればどのような方法も用いることができる。たとえば、超微粒子状重合体を得る方法としては、乳化重合、沈殿重合、マイクロエマルジョン重合などの重合方法をとることが出来、また重合の形態としては順相重合であっても逆相重合であっても構わない。中でも、乳化剤、開始剤の種類、量などの選択の幅があり、よりさまざまな超微粒子状重合体を得ることのできる乳化重合によるものが良好な結果をあたえる。

【0044】

また、吸放湿性の付与においては、逆相重合法による方法では、直接上記のようなカルボキシル基を有する単量体を重合し吸放湿性超微粒子を得ることができるので、プロセスが簡略化できるメリットが有る。一方、化学変性によりカルボキシル基を導入できる官能基を有する単量体を用い順相で重合を行い超微粒子とした後、加水分解等の方法により塩型カルボキシル基を導入する方法では、溶媒として水を用いているため取り扱いが容易で、環境にやさしいという利点がある。

【0045】

本発明の吸放湿性超微粒子の使用法としては、特に制限はない。例えば該粒子をそのまま乾燥し粉末化する方法、紙、フィルム、シート等の適当な基材に定着させて吸放湿性シートとして使用する方法、樹脂、繊維、塗料等に練り込んで使用する方法等をあげること

ができる。なかでも、吸放湿性シートとして使用する方法は、吸放湿のための成形体としての表面積を大きくすることができるので、吸放湿の速度を速めるためには有効である。また、基材に定着させる、或は練り込んで使用する方法では、超微粒子の吸放湿に伴う体積変化による形態不安定化の問題も回避することができるので好適である。

【0046】

ここでいう「定着」とは、基材上に吸放湿性超微粒子が固定されていることを言い、その固定の強さ、固定の方式は特に限定がなく、物理的に固定化されたもの、あるいは化学的結合により固定化されたものなど様々な方式をとることができる。中でも、吸放湿性超微粒子が直接基材と、あるいはなんらかの化合物を介して基材と化学的に結合したものの場合、耐久性の点で優れており好ましい結果を与える。

【0047】

なお、基材に定着させる吸放湿性超微粒子の量については特に限定はなく、使用される用途に応じた量を適宜選定して定着させることができる。ただ、基材の量に対してあまり多すぎると、基材の強度が耐えられないという点から好ましくない場合があり、またあまり少なすぎると本来の目的である吸放湿の特性が十分に得られないといった場合がある。具体的に好ましい定着量としては、 $5\text{ g/m}^2 \sim 300\text{ g/m}^2$ である。

【0048】

また、定着の部分における、基材以外のものに対する吸放湿性超微粒子の割合についても特に限定はないが、吸放湿の性能を出来るだけ高めるほうが好ましいことより、その割合は可能な限り高くするほうが好ましい。ただ本発明の吸放湿超微粒子は親水性が非常に高く、基材に吸放湿超微粒子単独で定着させた場合、用途によっては耐水性が不十分な場合がある。そこで必要に応じ後述の方法を用い、より強固に固着する必要性が生じる。そのような場合においても、定着の部分に占める吸放湿性超微粒子の割合は80%を超えるもののほうが、優れた吸放湿特性を得られる点より好ましい。

【0049】

なお、定着される側の基材としては特に限定はなく、使用される用途に応じて適宜選択し用いることができる。例えば、紙、不織布、織物、編み物、繊維成形体、フィルム、シートなどの形態を有するもので、またこの素材としては有機物あるいは無機物等、特に限定はない。中でも紙、不織布あるいは多孔質のシート等の形態は、適度に空隙を有し、さらには表面の凹凸があることより、吸放性超湿微粒子を容易に定着することができ、さらに単位容積当たりの定着面の表面積を上げることも可能で、吸放湿の速度を向上させるのに好適である。

【0050】

また、吸放湿性超微粒子を定着させる際、吸放湿性シートとしての吸放湿の速度を上げることを目的として、多孔質物質を吸放湿性超微粒子とともに用いても良い。かかる多孔質物質としては、一般に使用されているものを使用することができ、無機系のものとしては、活性炭、カーボンブラック、黒鉛、炭素繊維、発泡ガラス状炭素、木炭、石炭、炭化珪素、シリカゲル、アルミナ、粘土系多孔質体、多孔質ガラス、多孔質磁器、焼結金属、アラシウム、気泡コンクリート、パーライト、蛭石、シラス、マグネシア、ガラス繊維、セラミックファイバーなどを挙げることができる。また有機系のものとしては、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、ポリウレタン、ポリフェノール、ポリ尿素、ポリエポキシ、天然ゴム、ネオプレン、ネオプレンーブチレンゴム、スチレンーブタジエンーゴム、シリコーン樹脂、ポリエステル、アクリル樹脂などの素材からできた、スポンジ状のもの、発泡状のもの；ポリアクリロニトリル、アクリル樹脂、ポリスチレン、ポリフェニレンオキサイドなどよりなる焼結体；木材、わら、しゅろ、海綿などの天然高分子多孔体などを挙げることができる。なかでも、シリカゲル、ゼオライト、活性炭等は大きさ、粒子径、および多孔性、細孔径等の様々なものがあり、その適応性が高いことから有利である。

【0051】

吸放湿性超微粒子を定着させる方法についても特に限定はなく、一般に用いられる方法を

適宜使用することができる。一般には、吸放湿性超微粒子を含む溶液を基材に付着あるいは含浸させ、その後乾燥等により溶媒等を除く方法が取られる。この吸放湿性超微粒子を含む溶液の溶媒としては、水、あるいは有機溶剤であり、またそれらの混合物も使用することができる。吸放湿性超微粒子を含む分散液を付着させる方法としても特に限定はなく、一般に使用されるコーティング方法を活用することができる。中でも、一度に両方の面に、しかも基材の中心部まで確実に付着できる方法として、含浸による塗工法が優れている。

【0052】

定着の強さとしては特に限定はないが、吸放湿性超微粒子を定着した吸放湿性シートの一一般的な使用においては、吸放湿を繰返しながら連続して長時間にわたり使用される場合が多く、また、結露などにより定着された吸放湿性超微粒子が水に曝される場合もあり、これらの使用状況においても、脱離することなく吸放湿の機能を発現するものが好ましい。このような点より、吸放湿性超微粒子を単に物理的に定着させただけのものよりも、基材と化学的に結合する、あるいはなんらかの化合物を介して化学的に結合する、さらには吸放湿性超微粒子同士をお互いに結合させる、あるいはこの結合したものを基材に化学的に結合させるもの等が好ましい。

【0053】

本発明者らは、これらの定着において、超微粒子化したことによるもう1つの効果が発揮されることも見出した。即ち、粒子径が大きな吸放湿性微粒子と本発明の吸放湿性超微粒子を用い、各々を基材に定着させた場合、粒子径が大きな吸放湿性微粒子に比べ吸放湿性超微粒子のほうが、少ないバインダー（基材への結合化のための物質）量で強固に定着させることができ、耐久性を向上させることができることを確認した。このように吸放湿性超微粒子の場合バインダー量を少なくすることが出来ることより、その結果として定着部分に占める吸放湿性材料の割合を高くすることが可能となり、より高い吸放湿性能を得ることが可能となった。上記の現象は、超微粒子となったことによって、塗膜形成の際の粒子が緻密に充填できるようになったこと、および単位重量あたりの粒子同士の接点の数が増えたことがその理由と考えられる。

【0054】

吸放湿性超微粒子を化学的に基材に結合させる方法についても制限はなく、一般に用いられる方法を適用することができる。中でも、架橋性を有する官能基を1分子内に2つ以上有する架橋性化合物（ポリマーも含む）を用い、基材と吸放湿性超微粒子を結合させる、あるいは吸放湿性超微粒子同士をお互いに結合させる、さらにはそれらを組み合わせた方法により化学的に結合させる方法をとるのが好ましい。ここで、架橋性を有する官能基としては、エポキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、メチロール基、オキサゾリン基、アミノ基、アジリジン基、イソシアネート基、ブロック化イソシアネート基等を挙げることができる。なかでも、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基は反応性が高く、取り扱いも容易である点から好ましい。これらの基を有する架橋性化合物としては、例えばジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル等のジまたはトリグリシジル化合物；エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセロール等のグリコール化合物；グリシジルアルコール、トリメチロールプロパン、ポリビニルアルコール、ペンタエリスリトール等の水酸基含有化合物；エタノールアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチロールメラミン、ポリエチレンジアミン、尿素、オキサゾリン系反応性ポリマー、多官能アジリジン化合物などを挙げることができる。また、別な種類の架橋性化合物としては、マグネシウム、亜鉛、クロム、カルシウムなどの多価金属塩を用いることもできる。これらの架橋性化合物は単独あるいは複数種混合して使用することができる。またこれら架橋性化合物の使用量としては特に限定はないが、吸放湿性能を阻害する方向に働くため、できるだけ少ない量を用いることが好ましく、実用上は吸放湿超微粒子に対し0.1～20.0wt%、より好ましくは1.0～1

0. 0 w t % 使用するのが適当である。

【0055】

吸放湿性超微粒子を化学的に基材に結合させる別な方法として、重合性化合物を用い、これを重合させることにより基材と結合させる方法も良好な結果を与える。この方法では、基材を開始点とするグラフト重合、あるいは吸放湿性超微粒子を開始点とするグラフト重合により、基材と吸放湿性超微粒子との間を共有結合により強固に結合すると考えられる。また、基材および吸放湿性超微粒子間に直接結合していない場合でも、重合により形成されるネットワークにより、基材と吸放湿性超微粒子、あるいは微粒子同士が強固に捕捉され、結果として基材に定着される。

【0056】

重合性化合物を用いる実際の定着の方法としては、吸放湿性超微粒子と重合性化合物および重合開始剤とを混合したものを基材に塗布し、乾燥等の脱溶媒時に重合性化合物を重合させ定着させる方法、塗布の後一旦溶媒を除いてから重合性化合物を重合せしめる方法、あるいは上記架橋性化合物により化学的に結合せしめた後、重合性化合物を重合させるといった組合せた方法等を挙げることができる。なお、これらの方法の際、先に記載した、多孔質物質を同時に用いることもできる。

【0057】

このような方法に用いることのできる、重合性化合物としては、カルボキシル基の導入のために用いられる単量体、あるいは共重合可能な単量体および架橋性の単量体として先に例示した単量体を使用することができる。なかでも、エポキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基等の吸放湿性超微粒子と親和性の高い、あるいは反応性のある官能基を有するものが好ましい。またこれら重合性化合物の使用量としては特に限定はないが、吸放湿性能を阻害する方向に働くため、できるだけ少ない量を用いることが好ましく、実用上は吸放湿超微粒子に対し 0.1 ~ 20.0 w t %、より好ましくは 1.0 ~ 10.0 w t % 使用するのが適当である。

【0058】

重合性化合物を重合せしめる方法については、特に限定はなく、一般に使用できる重合法を用いることができる。なかでも、塗布済みのシートの乾燥時の熱を有効に活用できる熱分解型の開始剤、あるいはレドックス型の開始剤を用いた重合、または電子線、紫外線等のエネルギー線による方法が良好な結果を与える。

【0059】

熱分解型の開始剤としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ジ-*t*-ブチル、ジイソプロピルペルオキシジカルボナート、2, 4-ジクロロ過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、シクロヘキサノンペルオキシド、*t*-ブチルペルベンゾエート、ジクミルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、*p*-メンタンヒドロペルオキシド、ピナンヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、過酸化アセチル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過酸化物系開始剤、の過硫酸塩、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソ酪酸メチル、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサノカルボニトリル、アゾビスイソブチルアミジン塩酸塩、4, 4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸等のアゾ系開始剤等を挙げることができる。

【0060】

レドックス型の開始剤としては、クメンヒドロペルオキシドあるいはジアルキルペルオキシドとアミン、ポリアミン、鉄塩；過酸化水素とアンモニア、エチルアミン、鉄塩；過硫酸カリウムあるいは過硫酸アンモニウムと亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、トリエタノールアミン、鉄塩；過塩素酸ナトリウムと亜硫酸ナトリウム；硫酸セリウムとアルコール、アミン、デンプンなどの組合せを挙げることができる。

【0061】

また、電子線あるいは紫外線等のエネルギー線による方法においては、一般に用いられる増感剤を用いることができる。例えば、アセトン、ピアセチル、ベンジル、ベンゾイン、ベンザンスロン、ベンゾフェノン、シクロヘキサノン、アセチルアセトン等のカルボニル

化合物；チオフェノール、チオクレゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、メルカプトベンズオキサゾール、メルカプトベンズチアゾール、ジチオカルバミン酸メチル、ジフェニルスルフィド、ジフェニルジスルフィド、ジベンゾイルジスルフィド、ジベンズチアゾイルジスルフィド、テトラアルキルチウラムスルフィド、テトラアルキルチウラムジスルフィド、チオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン等のイオウ化合物；プロモプロパン、クロロシクロヘキサン、クロロメチルナフタレン等のハロゲン化合物；トリエチルアミン、ジエチルアミン、ジエタノールアミン、エタノールアミン、ジメチルアミノ安息香酸、ジメチルアミノ安息香酸メチル等のアミノ化合物；既述の過酸化化合物あるいはアゾビス化合物；ローダミン、エリスロシン、アクリルフラビン、リボフラビン、エオシン、フルオレッセン、イソシアン、ピナシアノールハライド、クリプトシアニン等の色素系増感剤を挙げること、必要に応じて先に記した熱分解型の開始剤、あるいはレドックス系開始剤も配合することができる。

【0062】

以上の定着の方法において、本発明が目的とする吸放湿の特性を著しく低下しない範囲内で、必要に応じ添加剤を使用することが可能であり、各種熱重合抑制剤、レベリング剤、増粘剤、減粘剤、チキソトロピー付与剤、ハレーション防止剤、艶消し剤、着色顔料、希釈剤、フィラー、強化剤、熱可塑性樹脂等を適宜選択し使用することができる。

【0063】

以上のような吸放湿性シートの使用される形態としては特に限定はなく、シート状のままの形態で用いることも、またさらに成型加工を施して使用することもできる。なかでも吸放湿性超微粒子の特徴である、高い吸放湿速度を活かす方法として、該吸放湿性シートを積層してなる吸放湿性素子として用いる方法によるもので良好な結果を与える。該積層の形態は、吸放湿に関与する水蒸気との接触面積を広く取ることが出来、また圧力損失も低く抑えることができるような成型も可能であり実用的にも有利である。ここで積層とは、吸放湿の対象である水蒸気あるいは媒体としての空気等の気体を通過させることのできる多数の穴を有した状態で、吸放湿シートをそのままあるいは成型加工して重ね合わせた状態である。ただし、該積層の際、途中で吸放湿シート以外のシート状あるいは成型された材料を含むものも本発明の積層に含まれる。

【0064】

積層の具体例としては、吸放湿シートよりなる図1に例示されるようなコルゲート状（波状）、図2に例示されるようなハニカム状（四角、六角、八角等の蜂の巣状）、ロールコア状（擬円形状）等の形態とすることができる。コルゲート状のものでは、吸放湿シートを連続的に折り曲げ、多数の山部と谷部を連続して有するシートを作製し、次に別の平坦なシートの表面に前記の折り曲げたシートの谷部の底部を接着または融着し作製する。この得られた片段シートをさらに積み重ねる、あるいはロール状に巻くなどして多数の穴を有する成形体として用いることができる。なお、上記の折り曲げるシートおよび平坦なシートはいずれもが吸放湿性シートであつてもよく、またいずれか片方のみが吸放湿性シートよりなっている場合のいずれでもよい。

【0065】

該コルゲートの波の大きさとしては使用される用途に応じ、吸放湿性能および圧損などとの関係より適宜選択することができる。通常の高さとしては、高さ10mm以下、幅が20mm以下のものがよく用いられる。吸放湿のより高い性能が要求される場合は、波の大きさを小さくしたものが好ましく、高さが0.5～5mm、幅が0.5mm～10mmのもので良好な結果を与える場合が多い。

【0066】

本発明の吸放湿性シートよりなる吸放湿性素子の使用の実例としては、特に限定はなく、吸湿・放湿の性能を活用した除湿あるいは加湿のための装置、あるいは吸湿に伴う発熱と、放湿に伴う吸熱とを利用したヒートポンプなどとして利用可能である。加湿および除湿装置（加除湿装置）としては、上記の積層体よりなる吸放湿性素子を一要素としたものであり、本装置の例としては、図3に示すような、上記の吸放湿性シートよりなる吸放湿の

ためのローターを使用し、図4に示すようなシステムで、該ローターを回転させるモーター、該ローターに対して空気を送風あるいは吸引するためのファンおよびダクトからなる送風あるいは吸引手段、再生用の熱源あるいは、低湿度空気源からなり、従来と同様な構造で除湿あるいは加湿を行い、所定の場所を一定の湿度に保つことができる、いわゆる調湿機能を有する装置が挙げられる。

【0067】

また、別の具体例としては、上記の片段シートを図5に示すように同方向に配置したもの、あるいは図6に示す通り異なる方向に積層した吸放湿性素子の例が挙げられる。前者の場合では、例えば図7に示すようなバッチ方式で、加湿と除湿を交互に行なうことにより加除湿による湿度調整を行なう装置であり、また、後者の場合では、湿度の異なる気体を、それぞれの孔の異なった方向から通過させることによりそれぞれの吸放湿性シートで吸放湿が起こり湿度の移動、即ち潜熱交換が生じ、この結果として、加湿あるいは除湿が行なえる装置である。

【実施例】

【0068】

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の部及び百分率は、断りのない限り重量基準で示す。まず、各特性の評価方法および評価結果の表記方法について説明する。

【0069】

まず、吸湿性能の評価は、飽和吸湿率および吸湿速度を表す2分間吸湿量で評価を行った。飽和吸湿率とは、次の方法により得られた値をいう。基材となる紙にエマルジョン状の吸放湿性超微粒子を含浸塗布し、その後105℃の熱風で乾燥せしめたシートを吸湿性能測定試料とする。測定はまず、該シート試料約1.0gを熱風乾燥機で105℃、16時間乾燥し重量を測定する(Wds)g。次に試料を温度20℃で相対湿度65%RHまたは90%RHに調整された恒温恒湿器に24時間放置し、吸湿した試料の重量を測定する(Wws)g。同じ操作を含浸用基材の紙についても行い、それぞれの重量をPds、Pwsとする。以上の結果をもとに、飽和吸湿率を次式により算出する。

飽和吸湿率(重量%) = $\{ [(Wws - Wds) - (Pws - Pds)] / (Wds - Pds) \} \times 100$

【0070】

吸放湿性超微粒子自体の飽和吸湿率は、絶乾させた吸放湿性超微粒子を乳鉢で細かく粉碎し、乾燥微粉末としたものを測定試料として用いる。該微粉末約1.0gを熱風乾燥機で105℃、30分間乾燥し重量を測定する(Wd)g、次に試料を温度20℃で相対湿度65%RHまたは90%RHに調整された恒温恒湿器に16時間放置し、吸湿した試料の重量を測定する(Ww)g、以上の値をもとに、次式により算出したものである。

飽和吸湿率(重量%) = $\{ (Ww - Wd) / Wd \} \times 100$

【0071】

また、2分間吸湿量の測定方法は以下の通りである。まず測定試料を次の方法により作成する。吸放湿性微粒子を約10重量%含有するエマルジョン溶液を約200μm厚みの紙に含浸塗工法により、吸放湿性微粒子を約50g/m²になるように塗工を行い、続いて120℃の熱風で乾燥し、吸放湿性能を有する紙を作成する。次に、該紙にセルピッチ幅3.4mm、セル高さ1.7mmの条件で片段コルゲート加工を施し、得られた段加工品を、開孔部38mmφ直径、長さ200mmの円筒形に巻き、長さ方向に空気が流れるように成形したものを測定用の試料とする。次に、該試料の測定は、初めに該試料を、65℃、絶対湿度14g/kg-Dry-airの条件で乾燥処理を行う。該条件下において、重量変化がなくなったことを確認し乾燥処理を完了とし、その時の重量を乾燥重量(Wd1)とする。次に、27℃、絶対湿度11g/kg-Dry-airの空気を、コルゲート長さ方向に、成形体の開孔断面部(38mmφ直径)における面風速が2m/secの条件でコルゲート内を通過させ吸湿を行わせる。この吸湿操作を2分間行い、該2分経過後の重量を測定し、これを吸湿重量(Ww1)とする。得られた、吸湿重量(Ww1)

と乾燥重量 (W_d1) の差を 2 分間吸湿量とし g 単位で表す。

【0072】

一方、放湿速度は 2 分間での放湿量を評価した。即ち、まず 27°C 、絶対湿度 11 g/kg-Dry-air の条件で吸湿処理を行う。該条件下において、飽和吸湿して重量変化がなくなったことを確認し吸湿処理を完了とし、その時の重量を吸湿重量 (W_w2) とする。次に、 65°C 、絶対湿度 14 g/kg-Dry-air の空気をコルゲート長さ方向に、成形体の開孔断面部 ($38\text{ mm } \phi$ 直径) における面風速が 2 m/sec の条件でコルゲート内を通過させ乾燥を行う。この乾燥操作を 2 分間行い、該 2 分経過後の重量を測定し、これを乾燥重量 (W_d2) とする。得られた、乾燥重量 (W_d2) と吸湿重量 (W_w2) の差を 2 分間放湿量とし g 単位で表す。吸湿速度および放湿速度ともに、2 分間における吸湿量、放湿量のそれぞれの値が大きいものほど吸湿および放湿速度の高い性能を有することを意味する。

【0073】

粒子の平均粒子径は、大塚電子製レーザー回折式粒度分布測定装置「ELS-800」を使用し、水を分散媒として測定した。

【0074】

塩型カルボキシル基量は、十分乾燥した試料 1 g を精秤し ($X\text{ g}$)、これに 200 ml の水を加えた後、 50°C に加温しながら 1 N 塩酸水溶液を添加して $\text{pH}2$ とすることで、試料に含まれるカルボキシル基を全て H 型カルボキシル基とし、次いで 0.1 N NaOH 水溶液で常法に従って滴定曲線を求めた。該滴定曲線から H 型カルボキシル基に消費された NaOH 水溶液消費量 ($Y\text{ ml}$) を求め、次式によって試料中に含まれる全カルボキシル基量を算出した。

$$(\text{全カルボキシル基量 } \text{meq/g}) = 0.1 Y/X$$

別途、上述の全カルボキシル基量測定操作中の 1 N 塩酸水溶液添加による $\text{pH}2$ への調整をすることなく同様に滴定曲線を求め、試料中に含まれる H 型カルボキシル基量を求めた。これらの結果から次式により塩型カルボキシル基量を算出した。

$$(\text{塩型カルボキシル基量 } \text{meq/g}) = (\text{全カルボキシル基量}) - (\text{H 型カルボキシル基量})$$

また、スルホン酸基の定量は、元素分析により硫黄濃度を定量し、その結果からスルホン酸基量を算出した。

【0075】

流水脱落率は、次の通り測定する。吸放湿性材料を塗布した $9\text{ cm} \times 21\text{ cm}$ サイズの吸放湿性シートを、 105°C 、30 分間乾燥させた後、乾燥重量を測定する。次に該シートを水がいっぱいに満たされた 10 リットル の容器につるし、1 時間の間、2 リットル毎分の水を該容器に流しこみ、オーバーフローさせることにより吸放湿シートを流水にさらす。1 時間後、流水処理済のシートを 105°C 、30 分の条件で乾燥を行い重量測定する。処理前と処理後の重量の差を処理前の重量で割った値の百分率で流水脱落率を表す。この値は、吸放湿性シートの耐水性を表わす数値であり、この値が小さいほうが、耐水性が高いと判断できる。

【0076】

実施例 1

アクリロニトリル (AN) 400 部、アクリル酸メチル (MA) 40 部、ジビニルベンゼン (DVB) 100 部、p-スチレンスルホン酸ソーダ (SPSS) 26 部及び水 1181 部を、 2000 ml の容器のオートクレーブに仕込み、さらに重合開始剤としてジ-tert-ブチルパーオキシドを単量体総量に対して 0.5% 添加した後、密閉し、ついで攪拌下に於いて 160°C の温度にて 10 分間重合せしめた。反応終了後、攪拌を継続しながら室温まで冷却した後、重合生成物をオートクレーブから取り出した。この生成物は、平均粒子径が $0.06\text{ }\mu\text{m}$ 、重合体の濃度が 27% の、きわめて微細な粒子径のエマルジョン状ポリアクリロニトリル系重合体であった。

【0077】

得られたエマルジョン状ポリアクリロニトリル系重合体 370 部に、45 部の水酸化カリウムと 590 部の水を添加し、95℃で 36 時間反応を行うことにより、ニトリル基およびメチルエステル基を加水分解しカルボン酸基（加水分解反応終了時点ではカリウム塩型）に変換した。得られた加水分解後溶液は、セルロース半透膜に入れ、脱イオン水中に浸し脱塩を行なうことによりエマルジョン状の本発明の吸放湿性超微粒子を得た。得られた吸放湿性超微粒子の特性は表 1 に示す通りであり、飽和吸湿率は、20℃x 65%RH のとき 55%、20℃x 90%RH のとき 92% とすぐれた吸湿性を有していた。また、2 分間吸湿量と放湿量はそれぞれ、1.4 と 1.5 と速い吸放湿速度を有することが確認できた。

【0078】

実施例 2

加水分解の反応時間を 4 時間に変更した以外は、実施例 1 と同じ処方で、本発明の吸放湿超微粒子を得た。得られた吸放湿性超微粒子の特性は表 1 に示す通りであり、実施例 1 に比較し塩型カルボキシル基量が 4.5 meq/g と低い関係からか、飽和吸湿率は低めのものであった。しかし、2 分間の吸放湿量の低下はほとんど認められず、優れた吸放湿速度を有するものであった。

【0079】

実施例 3

加水分解反応を水酸化カリウムから水酸化ナトリウムに代えて実施した以外は、実施例 1 と同じ処方でナトリウム塩型の本発明の吸放湿性超微粒子を得た。飽和吸湿率は実施例 1 に比べ高い値であり、高い吸湿能力を有していた。ただし、2 分間吸放湿量は実施例 1 に比べ低かった。これはカルボン酸の塩の型がナトリウムであったことによるものと考えられる。

【0080】

実施例 4

アクリロニトリル (AN) 450 部、アクリル酸メチル (MA) 40 部、p-スチレンスルホン酸ソーダ (SPSS) 45 部及び水 1181 部を、2000 ml の容器のオートクレーブに仕込み、さらに重合開始剤としてジ-tert-ブチルパーオキシドを単量体総量に対して 0.5% 添加した後、密閉し、ついで攪拌下に於いて 160℃の温度にて 10 分間重合せしめた。反応終了後、攪拌を継続しながら室温まで冷却した後、重合生成物をオートクレーブから取り出した。この生成物は、平均粒子径が 0.04 μm、重合体の濃度が 28% の、きわめて微細な粒子径のエマルジョン状ポリアクリロニトリル系重合体であった。

【0081】

得られたエマルジョン状ポリアクリロニトリル系重合体 370 部に 60% ヒドラジン 50 部および水 850 部を混合し、90℃、16 時間の条件でヒドラジン処理を行うことにより架橋を導入した。さらに 100 部の水酸化カリウムを添加し、95℃で 36 時間反応を行うことにより、残存するニトリル基を加水分解しカルボン酸基（加水分解反応終了時点ではカリウム塩型）に変換した。得られた加水分解後溶液は、セルロース半透膜に入れ、脱イオン水中に浸し脱塩を行なうことにより、後架橋法によるエマルジョン状の本発明の吸放湿性超微粒子を得た。得られた吸放湿超微粒子の特性は表 1 に示す通りであった。後架橋のために、カルボキシル基の元となるニトリル基が使われたため、若干カルボキシル基量は低めとなっているが、十分な飽和吸湿率と吸放湿速度を有するものであった。

【0082】

実施例 5

反応槽にラウリル硫酸ナトリウム 1 部、過硫酸アンモニウム 3 部およびイオン交換水 350 部を仕込む。次にこの反応槽を温度 70℃まで昇温し、70℃に保ち攪拌しながら反応槽内にメチルアクリレート (MA と記す) 35 部、ブチルアクリレート 40 部、ジビニルベンゼン 15 部、メタクリル酸 5 部、p-スチレンスルホン酸ナトリウム 5 部、ポリエチレングリコール (23 モル) モノアクリレート 3 部および脱イオン水 50 部を滴下して重

合を開始する。これら単量体類の滴下は30分間で終了する様に滴下速度を調整する。滴下終了後2時間同一条件に保って重合を行なう。かくして得られた重合体エマルジョンは、固形分21%、平均粒子径は $0.03\mu\text{m}$ の極めて微細なものであった。

【0083】

得られた重合体エマルジョン480部に、水酸化カリウム45部を脱イオン水475部に溶解した溶液を添加し、 95°C で48時間さらにリフラックス条件で8時間加水分解反応を行なった。加水分解後の混合溶液は、セルロース半透膜に入れ、脱イオン水中に浸し脱塩を行なうことによりエステルの加水分解によりカルボン酸を導入する方法による、エマルジョン状の本発明の吸放湿性超微粒子を得た。得られた吸放湿性超微粒子の特性は表1に示すとおりであり、平均粒子径は $0.04\mu\text{m}$ と非常に小さなものであり、飽和吸湿性能および吸放湿速度は優れていた。

【0084】

比較例1

加水分解の条件を、 70°C で4時間に変更した以外は実施例1と同様な方法で超微粒子を得た。得られた超微粒子の特性を表2に示すが、加水分解条件がマイルドだったため、カルボン酸基の含有量は極めて少ないものであった。この結果、飽和の吸湿性能は低く、また2分間での吸放湿量は極めて小さなものとなり実用的には使用できないものであった。

【0085】

比較例2

アクリロニトリル (AN) 550部、アクリル酸メチル (MA) 40部、ジビニルベンゼン (DVB) 20部、p-スチレンスルホン酸ソーダ (SPSS) 26部及び水1181部を、2000mlの容器のオートクレーブに仕込み、さらに重合開始剤としてジ-tert-ブチルパーオキシドを単量体総量に対して0.5%添加した後、密閉し、ついで攪拌下に於いて 160°C の温度にて10分間重合せしめた。反応終了後、攪拌を継続しながら 90°C まで冷却した後、重合生成物をオートクレーブから取り出した。この生成物は、平均粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 、重合体の濃度が29%の、きわめて微細な粒子径のエマルジョン状ポリアクリロニトリル系重合体であった。

【0086】

得られたエマルジョン状ポリアクリロニトリル系重合体370部に、45部の水酸化ナトリウムと590部の水を添加し、 95°C で36時間反応を行うことにより、ニトリル基およびメチルエステル基を加水分解しカルボン酸基（加水分解反応終了時点ではナトリウム塩型）に変換した。反応後得られたものは、ゲル状態であったため、さらに水を500部添加し、ゲルの懸濁液状態のものとした。この懸濁液状状態のものをセルロース半透膜に入れ、脱イオン水中に浸し脱塩を行なった。得られたものの、特性を評価した結果は表1に示す通りであり、高湿度下での吸湿性は高いが、 20°C 、65%RHでの吸湿性能が低く、また2分間の吸放湿量も極めて小さなことより実用的には使用出来ないものであった。また、平均粒子径はゲル状態であったため正確な測定が出来なかった。

【0087】

比較例3

p-スチレンスルホン酸ソーダ (SPSS) の量を16部に変更した以外は、実施例1と同じ方法により、吸放湿性の微粒子を得た。得られた微粒子の特性は表1に示す通りであるが、平均粒子径が $0.4\mu\text{m}$ と本発明のものよりも大きなものであった。飽和吸湿率は高い値を示し、時間をかけた時の飽和での吸湿能力は良好であった。しかし、2分間吸放湿量が実施例1に比べ低く、吸放湿性能に劣るものであり、実使用を考えた場合十分な性能ではなかった。

【0088】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
	塩型カルボキシル基量 [meq/g]	4.5	9.1	6	7.3	0.8	10.2	8.0
塩型	K	K	Na	K	K	K	Na	K
スルホン酸基量 [meq/g]	0.13	0.13	0.14	0.21	0.19	0.21	0.11	0.08
平均粒子径 [μ m]	0.08	0.07	0.08	0.1	0.04	0.06	-	0.4
飽和吸湿率	20°C × 65%RH [%]	56	30	60	48	11	18	54
	20°C × 90%RH [%]	98	62	102	88	34	168	99
2分間吸湿量 [g]	1.4	1.2	0.7	1.0	1.3	0.2	0.1	0.4
2分間放湿量 [g]	1.5	1.4	0.8	1.2	1.5	0.2	0.2	0.5

【0089】

実施例 6

実施例 1 で得られた吸放湿性超微粒子を 10 重量%含有するエマルジョン 100 部に、エチレングリコールジグリシジルエーテル 0.5 部を添加し室温で攪拌混合を行なった。該混合液を用い坪量 45 g/m² の原紙に含浸塗工および 120°C での乾燥を行い、固形分として 70 g/m² の吸放湿性成分を固着させた本発明の吸放湿性シートを得た。該シートの特性は表 2 に示すとおりであった。飽和吸湿率はもとの吸放湿性超微粒子のものよりも若干低下しているが、高い性能を維持しており、また流水脱落率より判断される耐水性も優れたものであった。

【0090】

実施例 7

実施例 1 で得られた吸放湿性超微粒子を 10 重量%含有するエマルジョン 100 部に、アクリル酸 0.5 部および過硫酸アンモニウム 0.02 部を添加し室温で攪拌混合を行なった。該混合液を用い坪量 45 g/m^2 の原紙に含浸塗工および 120°C での乾燥を行い、固形分として 68 g/m^2 の吸放湿性成分を固着させた本発明の吸放湿性シートを得た。該シートの特性は表 2 に示すとおりであり、飽和吸湿率はもとの吸放湿性超微粒子とほぼ同等の高い性能を維持しており、また流水脱落率もそんなに大きくはなく、実用に耐える性能を有していた。

【0091】

実施例 8

エチレングリコールジグリシジルエーテルを 1.8 部用いた以外は実施例 6 と同じ方法で、本発明の吸放湿シートを得た。該シートの特性は表 2 に示すとおりであり、流水脱落率は極めて低く、特に耐水性が優れていた。しかし、飽和吸湿率は、吸放湿サイトが架橋に使用されたためか、実用には耐えるレベルであるが、もとの吸放湿性超微粒子にくらべ低い値となった。

【0092】

比較例 4

比較例 3 で得られた、粒子径の大きな吸放湿性の粒子を用いた以外は、実施例 6 と同じ方法により吸放湿性シートを得た。得られたシートの特性は、表 2 に示す通りであり、飽和の吸湿性能は高かったが、流水脱落率は 76% と極めて大きく、吸放湿材料の半分以上が水により脱落した結果となり、耐水性が不十分であったため実用的には使用できないものであった。

【0093】

【表 2】

			実施例6	実施例7	実施例8	比較例4
飽和吸湿率	$20^\circ\text{C} \times 65\text{RH}$	[%]	48	54	36	50
	$20^\circ\text{C} \times 90\text{RH}$	[%]	90	97	83	93
流水脱落率		[%]	5	12	1	76

【図面の簡単な説明】

【0094】

【図 1】本発明の吸放湿性シートよりなるコルゲート片段シートである。

【図 2】本発明の吸放湿性シートよりなるハニカム状吸放湿性素子である。

【図 3】本発明の吸放湿性シートよりなるコルゲート状の吸湿素子より形成された吸放湿性ローターである。

【図 4】本発明の吸放湿性シートよりなる吸放湿性ローターを用いた、加除湿装置である。

【図 5】本発明の吸放湿性シートよりなるコルゲート片段シートを、通気方向が同じになるように積層した吸放湿性素子である。

【図 6】本発明の吸放湿性シートよりなるコルゲート片段シートを、通気方向が異なるように積層した吸放湿性素子である。

【図 7】本発明の、通気方向が同じになるように積層した吸放湿性素子を用いたバッチ切替方式の加除湿装置である。

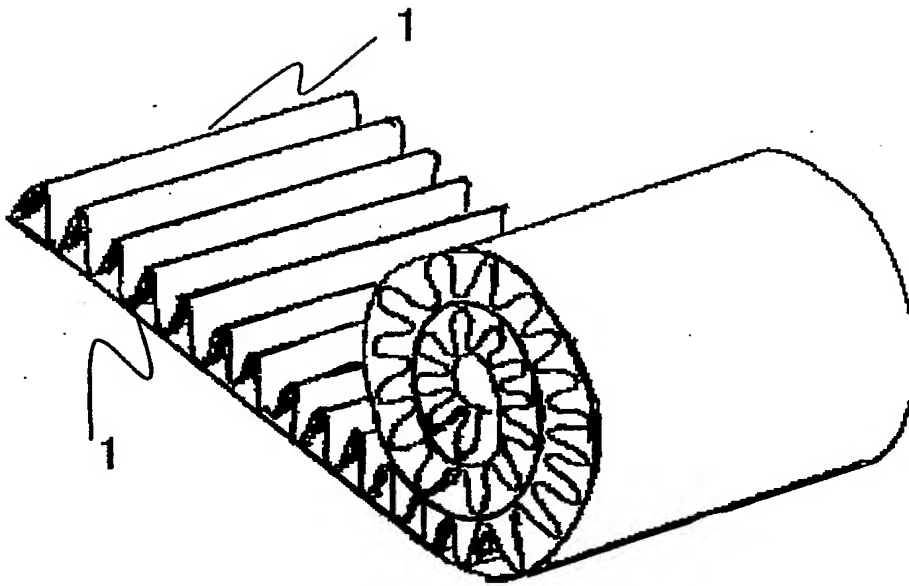
【符号の説明】

【 0 0 9 5 】

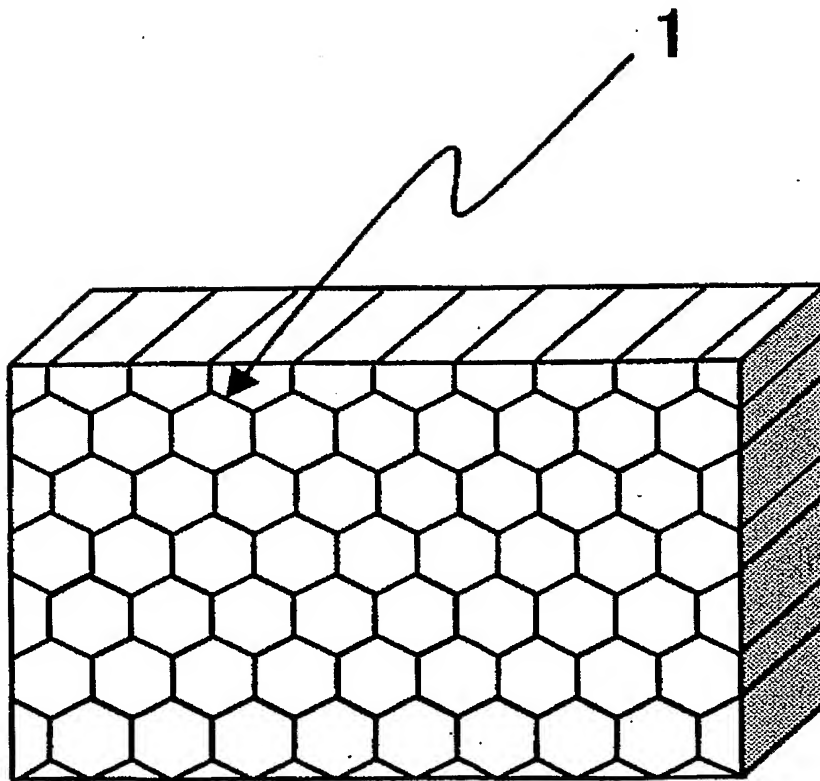
- 1 吸放湿性シート
- 2 吸放湿性ローター
- 3 モーター
- 4 被除湿高湿度気体
- 5 除湿後気体
- 6 被加湿低湿度気体
- 7 加湿後気体
- 8 ヒーター等熱源
- 9 ファン
- 1 0 除湿・加湿領域区切りシール
- 1 1 吸放湿性素子充填カラム
- 1 2 3方バルブ

【書類名】 図面

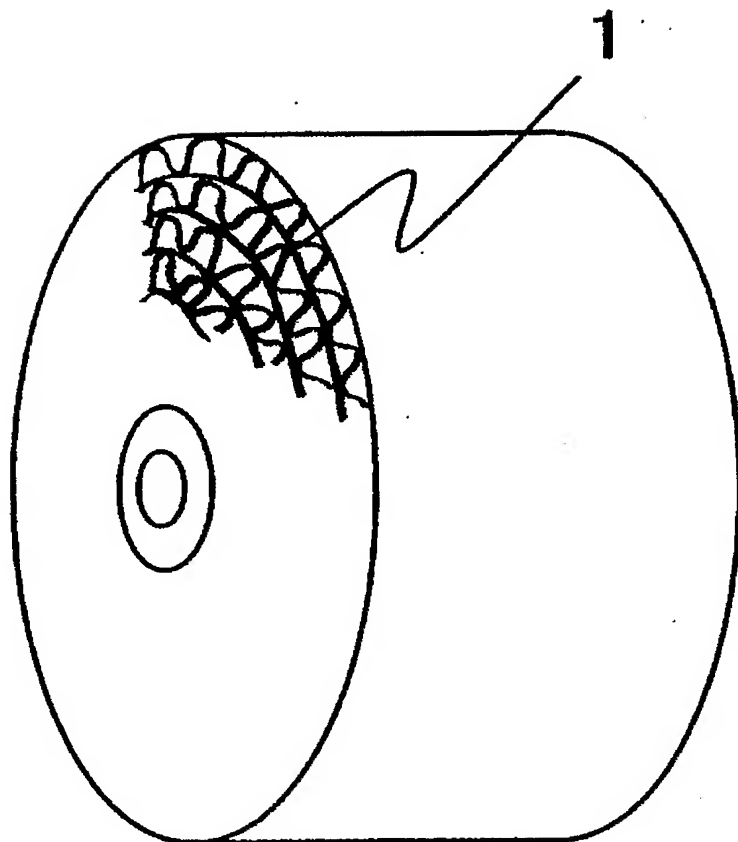
【図 1】



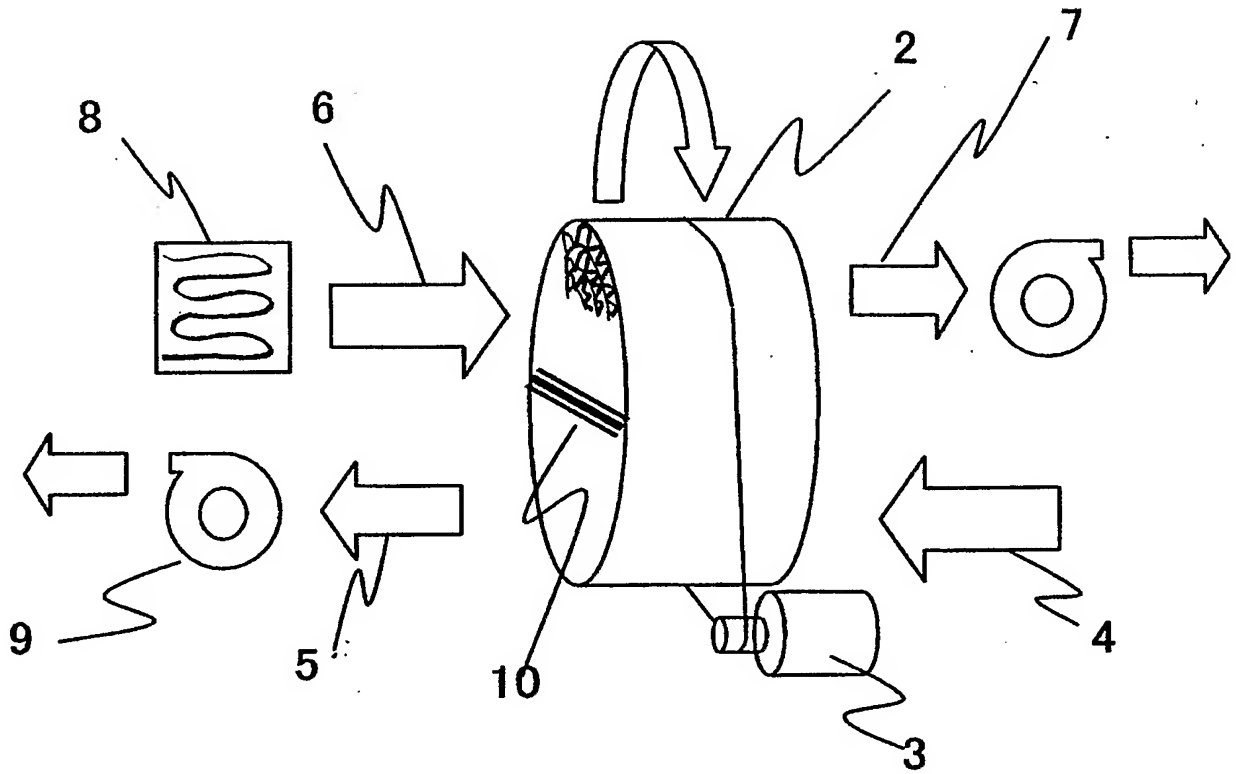
【図 2】



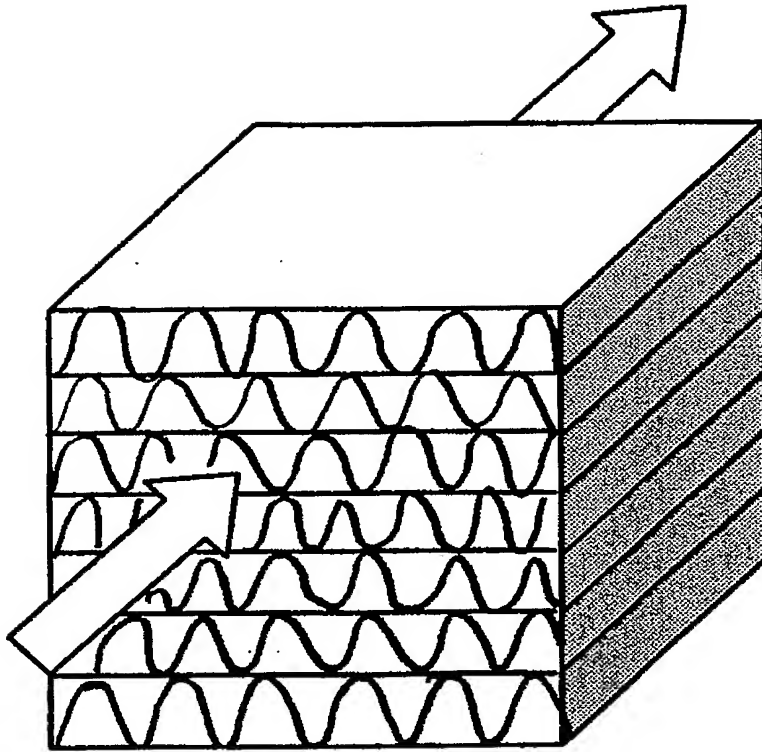
【図 3】



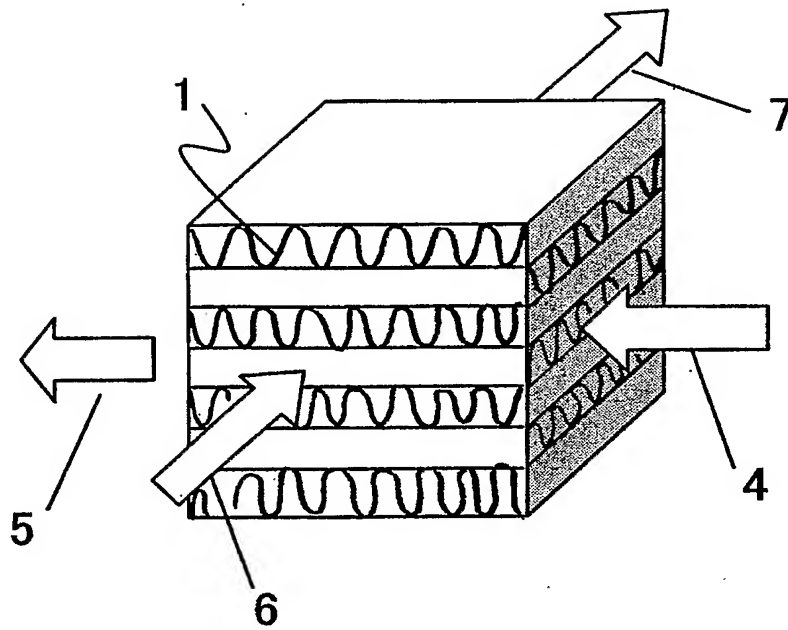
【図 4】



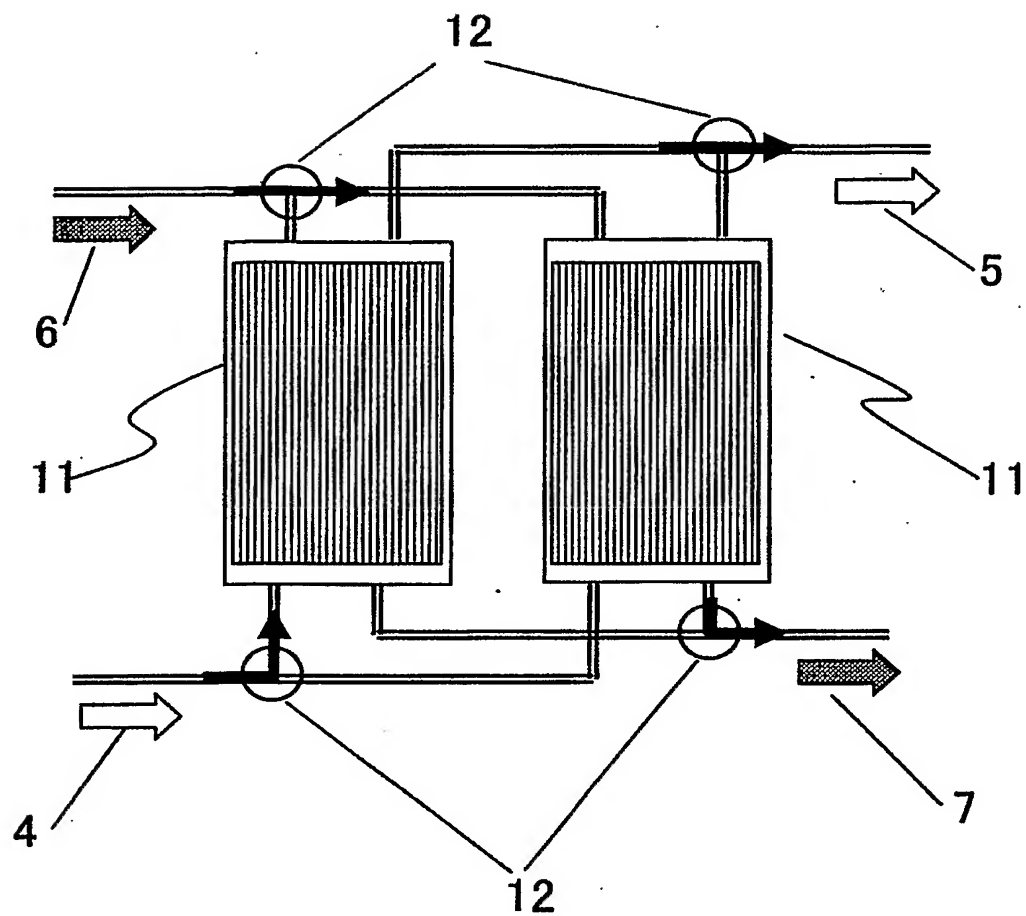
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 吸湿性および放湿性能が高く、特に吸湿速度に優れる吸放湿性超微粒子および該超微粒子を用いた製品を提供する。

【解決手段】 極性基として塩型カルボキシル基を $1.0 \sim 10.0 \text{ meq/g}$ 含有する架橋重合体であって、平均 1 次粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ 以下、 20°C 、 $65\% \text{ RH}$ および $90\% \text{ RH}$ における吸湿率がそれぞれ 20 重量%以上および 40 重量%以上であることを特徴とする吸放湿性超微粒子である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 7 9 5 9 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 0 5 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号

氏 名

日本エクスラン工業株式会社